

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 9 月 6 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 2 6 1 7 7 3

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
the country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

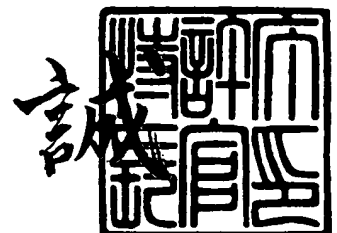
J P 2 0 0 2 - 2 6 1 7 7 3

願 人
Applicant(s): J F E スチール株式会社

2 0 0 5 年 1 2 月 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

中 嶋



【書類名】 特許願

【整理番号】 02J00616

【提出日】 平成14年 9月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B32B 15/08

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社
技術研究所内

【氏名】 矢沢 好弘

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社
技術研究所内

【氏名】 加藤 康

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社
技術研究所内

【氏名】 古君 修

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町 2 丁目 2 番 3 号 川崎製鉄株式
会社東京本社内

【氏名】 蓮野 貞夫

【特許出願人】

【識別番号】 000001258

【氏名又は名称】 川崎製鉄株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080159

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 望稔

【電話番号】 3864-4498

【選任した代理人】

【識別番号】 100090217

【弁理士】

【氏名又は名称】 三和 晴子

【電話番号】 3864-4498

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006910

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712299

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 自動車燃料タンクおよび燃料周辺部材用フェライト系ステンレス鋼

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

質量%でC: 0.1%以下、Si: 1.0%以下、Mn: 1.5%以下、P: 0.06%以下、S: 0.03%以下、Al: 1.0%以下、Cr: 11~20%およびN: 0.04%以下を含み、かつ、Nb: 0.01~0.8%および/またはTi: 0.01~1.0%を含有し、残部はFeおよび不可避免的不純物からなる鋼に、Zn含有プライマーを塗布したことを特徴とするZn含有プライマー塗布型自動車燃料タンクおよび燃料周辺部材用フェライト系ステンレス鋼。

【請求項 2】

前記ステンレス鋼が、さらに質量%でMo: 3.0%以下、Cu: 2.0%以下およびNi: 2.0%以下の群からなる少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1に記載のZn含有プライマー塗布型自動車燃料タンクおよび燃料周辺部材用フェライト系ステンレス鋼。

【請求項 3】

前記ステンレス鋼が、さらに質量%でB: 0.0003~0.005%を含有することを特徴とする請求項1に記載のZn含有プライマー塗布型自動車燃料タンクおよび燃料周辺部材用フェライト系ステンレス鋼。

【請求項 4】

前記Zn含有プライマーのZn含有量が、下記の式(1)で規定する量(X)であり、該プライマー層の膜厚が5~50 μ mであることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のZn含有プライマー塗布型自動車燃料タンクおよび燃料周辺部材用フェライト系ステンレス鋼。

$$70 \geq X \geq 70 - \{2.7 \times (Cr + 3.3Mo)\} \quad \cdots (1)$$

ただし、Xはプライマー中のZn含有量(質量%)、

Crはステンレス鋼中のCr含有量(質量%)、

Moはステンレス鋼中のMo含有量(質量%)。

【請求項5】

前記Zn含有プライマーのZnの粒子径が $3\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のZn含有プライマー塗布型自動車燃料タンクおよび燃料周辺部材用フェライト系ステンレス鋼。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、ガソリン、メタノール等の有機燃料の容器、配管部材として使用して好適なフェライト系ステンレス鋼に関し、特に自動車の燃料タンクや燃料パイプ、タンクバンドなどの燃料周辺部材用のステンレス鋼に、Zn含有プライマーを塗布してなるZn含有プライマー塗布型自動車燃料タンクおよび燃料周辺部材用フェライト系ステンレス鋼に関する。

【0002】**【従来の技術】**

自動車用燃料タンクおよびその燃料周辺部材には、従来、軟鋼板の表面上に鉛を含むめっきを施したターンシートを成形加工および溶接したものが広く用いられてきた。しかし、近年の環境問題の高まりにより、鉛を含む材料は使用が厳しく制限される方向にある。このため、ターンシートに代わる代替材料の開発が模索されている。

【0003】

例えば、無鉛めっき材として、Al-Si系合金めっきを施し、さらに化成処理した鋼板が提案されており、塩害耐食性の向上は期待できる（例えば、特許文献1。）。しかし、これの溶接性や長期の耐食性には不安があり、広い範囲で適用されるには至っていない。また該鋼板を得るための設備が大型化されると、コスト高になり、生産性が劣ることは否めないため、大量供給の要望に十分にえられるものではない。

【0004】

さらに、加工前の鋼板にZnあるいはZnを含有する潤滑皮膜を塗布することで、抵抗溶接性、潤滑硬化によるプレス成形性、耐食性を確保した燃料タンク用

ステンレス鋼が提案されている（例えば、特許文献 2。）。

しかし、Z n 含有潤滑皮膜を施したままの鋼板を抵抗溶接するため、該皮膜の樹脂成分から炭素が溶接部に混入し、鋭敏化により耐食性を低下させる可能性がある。また、Z n 含有潤滑皮膜を有する状態でプレス成形すると、Z n を含有しない潤滑皮膜に比べプレス時に剥離粉の発生が著しく金型の手入れが難しくなるといった問題があった。

【 0 0 0 5 】

さらに、ライニング等を施さずに使用できる鋼として、S U S 3 0 4 に代表されるオーステナイト系ステンレス鋼を使用する試みもなされているが、燃料タンクに用いるには応力腐食割れ（S C C）の懸念があるため、やはり実用化には至っていない。

【 0 0 0 6 】

合成樹脂を燃料タンクに使用する試みもなされているが、燃料がわずかながら燃料タンクの壁面などを透過することが避けられないという本質的な問題がある。また、燃料の蒸散規制の動きや合成樹脂のリサイクル規制もあって、実用化には自ずと限界があった。

【 0 0 0 7 】

一方、フェライト系ステンレス鋼は、前記オーステナイト系ステンレス鋼に比べ、応力腐食割れの感受性が低く、しかも高価な N i 含有量が少ないので、価格的に有利である。しかし、燃料タンクや燃料パイプへ適用するに際しては、耐食性が不足する欠点があった。そのため、C r、M o などの合金元素を多量に含有させる必要があった。ところが、鋼の高合金化に伴い、加工性が低下するため、例えば、燃料パイプとしての厳しい拡張や曲げ加工に耐えられず、加工形状に制限が生じた。

【 0 0 0 8 】

【特許文献 1】

特開 2 0 0 2 - 1 4 6 5 5 3 公報

【特許文献 2】

特開 2 0 0 2 - 1 4 6 5 5 7 公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明は、従来の高Crのフェライト系ステンレス鋼より、さらに優れた耐食性と加工性を有し、かつ低Crのフェライト系ステンレス鋼を目的とするものである。

すなわち、本発明の目的は、フェライト系ステンレス鋼を自動車の燃料タンクや燃料パイプなどに加工、溶接して用いる際に、従来技術が抱えていた塩害外面耐食性に関する問題を一挙に解決した、低Cr、すなわち安価なフェライト系ステンレス鋼を提供することにある。なお、本発明のフェライト系ステンレス鋼の耐食性の基準は、塩乾湿複合サイクル試験（CCT；アメリカ自動車技術者協会（SAE J）2334）において120サイクル後も軽微な赤錆やしみ錆すら発生しないことを目安とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、Znの犠牲防食効果に注目し、Zn含有プライマーの活用を着眼し、フェライト系ステンレス鋼の加工品の隙間部、溶接部、異種金属接合部に部分的または全面的にZn含有プライマーを塗布し、Znの犠牲防食作用により、耐食性の最も劣る部位の腐食を防止し、さらに他の部位の腐食をも防止することに成功し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、特定組成の合金元素を含有するフェライト系ステンレス鋼に、Zn含有プライマーを塗布してなるZn含有プライマー塗布型フェライト系ステンレス鋼であり、これは自動車燃料タンクおよび燃料周辺部材用として、塩害環境下においても外面耐食性を十分に確保することができるものである。

【0011】

本発明は、質量％でC：0.1％以下、Si：1.0％以下、Mn：1.5％以下、P：0.06％以下、S：0.03％以下、Al：1.0％以下、Cr：11～20％およびN：0.04％以下を含み、かつ、Nb：0.01～0.8％および／またはTi：0.01～1.0％を含有し、残部はFeおよび不可避免の不純物からなる鋼に、Zn含有プライマーを塗布したことを特徴とするZn含

有プライマー塗布型自動車燃料タンクおよび燃料周辺部材用フェライト系ステンレス鋼である。

【0012】

前記ステンレス鋼は、さらに質量%でMo：3.0%以下、Cu：2.0%以下およびNi：2.0%以下の群からなる少なくとも1種を含有することが好ましい。

【0013】

前記ステンレス鋼は、さらに質量%でB：0.0003～0.005%を含有することが好ましい。

【0014】

前記自動車燃料タンクおよび燃料周辺部材用フェライト系ステンレス鋼のZn含有プライマーのZn含有量は、下記の式(1)で規定する量(X)であり、該プライマー層の膜厚が5～50μmであることが好ましい。

$$70 \geq X \geq 70 - \{2.7 \times (Cr + 3.3Mo)\} \quad \cdots (1)$$

ただし、Xはプライマー中のZn含有量(質量%)、

Crはステンレス鋼中のCr含有量(質量%)、

Moはステンレス鋼中のMo含有量(質量%)。

【0015】

前記自動車燃料タンクおよび燃料周辺部材用フェライト系ステンレス鋼のZn含有プライマーのZnの粒子径は3μm以下であることが好ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明のフェライト系ステンレス鋼の成分と含有量(質量%)は下記の通りである。

【0017】

Cr： 含有量11～20%

Crは、耐酸化性および耐食性の向上に有効な元素であり、Cr含有量が11%未満であると無塗装使用された場合、赤錆の発生が著しく、プライマーを塗布しても隙間部、端面での十分な耐食性確保が難しい。十分な耐酸化性および耐食

性を得るためには11%以上が必要である。一方、20%を越えて含有すると、鋼そのものの耐食性が向上し、赤錆の発生が見られず、プライマー塗布の必要性が少なくなる。そして、たとえr値が高い場合でも、強度の増大や延性の低下などのために加工性が低下する。このため、Cr量を11~20%の範囲と規定する。加工性を考慮すると12%~18%が好ましく、さらに、溶接部の耐食性を考慮すると、14~18%とするのがより好ましい。

【0018】

C： 含有量0.1%以下

Cは、粒界を強化し、耐二次加工脆性を向上させるので所定量の含有が必要である。多過ぎると炭化物となって粒界に析出して、耐二次加工脆性および粒界腐食性に悪影響を及ぼす元素である。特にCの含有量が0.1%を超えると、この悪影響が顕著に現れるので、0.1%以下に限定する。なお、耐二次加工脆性の向上の観点からは、0.002%超え、0.008%以下とするのが好ましい。

【0019】

Si： 含有量1.0%以下

Siは、耐酸化および耐食性の向上に有効な元素であり、0.2%以上含有されるのが好ましい。一方、1.0%を超えて含むと鋼が脆化し、溶接部の耐二次加工脆性をも劣化するので、1.0%以下の範囲で含有させる。より好適なのは0.75%以下である。

【0020】

Mn： 含有量1.5%以下

Mnは、耐酸化性を改善するのに有効な元素であり、0.5%以上の含有が好ましいが、過剰に含有すると鋼の靱性を劣化させ、また溶接部の耐二次加工脆性をも劣化させる。よって、その含有量は1.5%以下とする。より好適なのは1.30%以下である。

【0021】

P： 含有量0.06%以下

Pは、粒界に偏析しやすく、燃料タンクの深絞り成形等の強加工を施した後の粒界の強度を低減させる元素である。したがって、耐二次加工脆性（強加工した

後にわずかな衝撃により割れる現象)の向上のためには、できる限り少なくするのが望ましいが、余りに低く制限すると製鋼のコストの上昇を招く。このため、P含有量は0.06%以下とする。より好適なのは0.03%以下である。

【0022】

S： 含有量0.03%以下

Sは、ステンレス鋼の耐食性に有害な元素であるが、製鋼時の脱硫コストを考慮して、0.03%を上限として許容する。より好適なのは、MnやTiで固定できる0.01%以下である。

【0023】

Al： 含有量1.0%以下

Alは、製鋼上の脱酸剤として必要な元素であるが、過度に含有されると介在物に起因する表面外観や耐食性の劣化を招くので、1.0%以下とする。より好適なのは0.50%以下である。

【0024】

N： 含有量0.04%以下

Nは、粒界を強化してタンク等に加工した際の耐二次加工脆性を向上させるが、過度に含むと、窒化物となって粒界に析出し、耐食性に悪影響を及ぼす元素である。このため、Nの含有量は0.04%以下とする。より好適なのは0.020%以下である。

【0025】

Nb： 含有量0.01~0.8%、

Ti： 含有量0.01~1.0%

NbおよびTiは、固溶状態のCおよびNを化合物として固定することによりr値を向上させる元素である。これらの効果はそれぞれの含有量を0.01%以上として、単独または複合添加することにより発現する。一方、Nbが0.8%を超えると靱性の劣化が顕著となり、また、Tiが1.0%を超えると表面外観および靱性の劣化を招くので、これらの値を上限とする。より好適なのはNbは0.05~0.4%であり、Tiは0.05~0.40%である。

【0026】

Mo： 含有量 3.0%以下

Moは、耐食性向上に有効な元素であり、外面塩害腐食性を向上させる。そのためには、Mo含有量は0.5%以上とするのが好ましいが、3.0%を超えると、加工性の劣化を招く。このため、Mo含有量は3.0%以下とする。好適範囲は、加工性および耐食性の観点から0.5～1.6%である。

【0027】

Ni： 含有量 2.0%以下

Niは、ステンレス鋼の耐食性を向上させる元素であり、0.2%以上の含有が好ましい。2.0%を超えて含有すると、鋼が硬質化し、またオーステナイト相の生成により、応力腐食割れが発生しやすくなる。このため、Niの含有量は2.0%以下である。より好適なのは0.2～0.8%である。

【0028】

Cu： 含有量 2.0%以下

Cuは、耐食性向上に有効な元素であるが、鋼を硬質化するとともに製造性を低下させるので2.0%を上限とする。なお、加工性、耐食性の観点から好適範囲は0.5%未満である。

【0029】

B： 含有量 0.0003～0.005%

Bは、二次加工脆性改善に有効な元素である。特に燃料周辺部材は複雑な成形加工が施され、しかも氷点下の寒冷地で使用されることも多い。また、Bは粒界強度を高めることにも有効である。ただし、その効果を得るには0.0003%以上の含有が必要である。一方、0.005%超の含有は鋼の加工性、靱性を損なうのでその範囲は0.0003～0.005%である。好ましいのは0.0005～0.0010%である。

【0030】

なお、本発明のステンレス鋼においては、上記の各成分のほかに、Coを耐二次加工脆性改善の観点から、0.3%以下含有してもよい。また、不可避免的不純物として、Zr：0.5%以下、Ca：0.1%以下、Ta：0.3%以下、W：0.3%以下、Sn：0.3%以下、Mg：0.00320%以下の範囲で含

有していても本発明の効果を特に減じるものではない。

【0031】

本発明のフェライト系ステンレス鋼は、フェライト系ステンレス鋼の一般的な製造方法をそのまま適用して製造することができるが、熱間圧延工程および冷間圧延工程の一部条件を特定条件とするのが好ましい。製鋼においては、前記必須成分および必要に応じて添加される成分を含有する鋼を、転炉あるいは電気炉等で溶製し、VOD法により二次精錬を行うのが好ましい。溶製した溶鋼は、公知の製造方法にしたがって鋼素材とすることができるが、生産性および品質の観点から、連続鑄造法によるのが好ましい。連続鑄造して得られた鋼素材は、例えば、1000～1250℃に加熱され、熱間圧延により所望の板厚の熱延板とされる。もちろん、板材以外として加工することもできる。

【0032】

得られた熱延板は、必要に応じて好ましくは900～1100℃の温度範囲で連続焼鈍（熱延板焼鈍）した後、酸洗、冷間圧延工程を経て冷延板とされる。この冷間圧延工程では、生産上の都合により、必要に応じて中間焼鈍を含む2回以上の冷間圧延を行ってもよい。この場合、r値の高い鋼板を得るには、前述した熱間圧延の最終パスの線圧を確保するとともに、1回または2回以上の冷間圧延からなる冷延工程の総圧下率を75%以上、好ましくは82%以上とする。冷延板は、好ましくは800～1100℃の連続焼鈍（冷延板焼鈍）、次いで酸洗を施されて、冷延焼鈍板とされる。また、用途によっては、冷延焼鈍後に軽度の圧延を加えて、鋼板の形状、品質調整を行うこともできる。冷延焼鈍板または品質調整された冷延焼鈍板が、プライマー塗布に供される。

【0033】

本発明に使用されるZn含有プライマーは、通常、バインダー、添加剤および溶剤または希釈剤からなるが、その組成、調製方法は特に限定されない。Zn含有プライマーを塗布して常温放置または必要に応じて加熱（焼付け）して乾燥すると、バインダー、添加剤とZnとからなる硬化した塗膜が形成される。前記添加剤は、プライマーの分散あるいは塗膜の乾燥、硬化、諸物性の改良のために添加されるものであり、乾燥剤、硬化剤、可塑剤、乳化剤等である。

【0034】

Zn含有プライマーには、常温硬化型と加熱硬化型がある。バインダーとしては、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、シリコーン樹脂、ビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアリレート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アルキド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂等やこれらの樹脂の組合わせ等が用いられる。無機バインダーとしては、フッ化カルシウム、フッ化バリウム、ケイ酸ソーダ等が用いられる。

【0035】

Zn粒子: 粒子径 $3\mu\text{m}$ 以下

Znは、犠牲防食によりステンレス鋼の耐食性を確保するために重要な元素である。Znは金属粒子であり、その粒子径は $3\mu\text{m}$ 以下である。粒子径が $3\mu\text{m}$ を超えると、プライマー塗膜が薄い場合には、プライマー塗膜のステンレス鋼への密着性が悪くなる。またZn粒子がプライマー塗膜中に微細に分散していた方が、Znの犠牲防食性能が向上する傾向にあり、この点からも粒子径が $3\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。好ましい粒子径は $1.0\sim 2.5\mu\text{m}$ である。

【0036】

ステンレス鋼の耐食性は、孔食指数 ($\text{Cr}+3.3\text{Mo}$) と正の相関があることが知られている。そこで、本発明者は、プライマー塗膜中のZn含有量とステンレス鋼の孔食指数の関係を調査した結果から、図1に示すように、プライマー塗膜中のZn含有量が、 $70 - \{2.7 \times (\text{Cr} + 3.3\text{Mo})\}$ 以上である場合に、耐食性が十分に発揮され、ステンレス鋼の加工品の隙間部に要求される塩害外面耐食性をも十分満足できることを見出した。

【0037】

一方、Zn含有量が、プライマー全体の質量で70%を超えるとステンレス鋼表面への一次密着性が乏しくなる。特に飛び石等を受けた場合、プライマーそのものが剥離しやすく、また密着性も乏しくなり有効Zn量を確保することが難しい。また、Zn含有量が多くなるとZnがプライマーの下に沈殿し、絶えず攪拌しないとプライマーが不均一になるため、塗布作業の効率が悪くなる。そこで、効率よくZnを用いるためにZn含有量は耐食性と密着性の観点からその上限を

70%と決定し、合わせて $70 - \{2.7 \times (Cr + 3.3Mo)\}$ 以上を満たす範囲に決定した。

【0038】

以上の状況から、プライマー塗膜中の Zn 含有量 X は下記の実験式 (1) 式で規定される範囲であることが重要である。

$$70 \geq X \geq 70 - \{2.7 \times (Cr + 3.3Mo)\} \cdots (1)$$

ただし、X はプライマー塗膜中の Zn の含有量 (質量%) で、

Cr はステンレス鋼の Cr 含有量 (質量%) であり、

Mo はステンレス鋼の Mo 含有量 (質量%) である。

【0039】

プライマー塗膜中の Zn 含有量は、前記したように孔食指数、換言すれば、ステンレス鋼 (Fe-Cr 系合金) の耐食性に依存するので、耐食性の高い場合には、塗膜中の Zn 含有量をより少なくできるが、耐食性の低い場合には、塗膜中の Zn 含有量をより多くする必要がある。プライマー中の Zn 含有量を低減することができればプライマーの比重が軽くなり、作業性やコスト面でも有利であるのは言うまでもない。

ただし、ステンレス鋼中の Cr 含有量が 20 質量%を超えると、中性塩化物環境での耐食性が十分となり、プライマー塗膜が不要となるので、本発明が対象とするステンレス鋼は、前述したように、Cr 含有量が 20 質量%以下の場合に限られる。

【0040】

プライマー塗膜: 膜厚 $5 \sim 50 \mu m$

プライマー塗膜の膜厚はステンレス鋼の耐食性と Zn 含有プライマー塗膜のステンレス鋼に対する密着性の観点から決定される。すなわち、膜厚が $5 \mu m$ 以下だと Zn 含有量が多くなるのに伴い密着性を確保することが難しくなる。また、Zn の犠牲防食能力は塗膜の単位面積当たりの Zn 含有量に依存するが、膜厚が $5 \mu m$ 以下だと有効 Zn 含有量を十分確保できない。一方、膜厚が $50 \mu m$ を超えると、品質過剰になるとともに、塗膜の乾燥時間が長くなり作業効率を低下させる。なお、過度な膜厚は密着性にも悪影響を及ぼすことがある。好ましい膜厚

は $10\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下、特に好ましい膜厚は $15\ \mu\text{m}$ 以上 $25\ \mu\text{m}$ 以下である。

【0041】

本発明に使用されるプライマーのステンレス鋼への塗布方法は、スプレー塗装、刷毛塗り、塗料中への浸漬など、特に限定されない。燃料タンクなどの加工品の生産ラインに合わせて適宜選択すればよい。

例えば、鋼板を燃料タンク、燃料パイプ、燃料バンド等の燃料周辺部材に油圧プレス、対向液圧成形、スピニング加工、パイプ加工等所定の手法で成形加工し、その後、シーム溶接、レーザー溶接、スポット溶接等により所定の構造形状に組み立てた部材に部分的もしくは全面的に Zn 含有プライマーを塗布する。

プライマーは、塗布後、常温放置または必要に応じて加熱して乾燥（焼付け）するとバインダーと Zn 粒子と添加剤からなる硬化膜、すなわち、耐食性に優れた塗膜を形成する。

【0042】

本発明においては、Zn 粒子を含有するプライマー塗膜をステンレス鋼の加工品表面に形成するが、その範囲は加工品に形成された隙間部を全て含む範囲であれば、加工品の局部の面であっても、加工品の全面であっても構わない。前記塗膜によって耐食性を高める必要があるのは隙間部であるから、その部分が最低限被覆されていれば、ステンレス鋼の加工品全体の耐食性も十分である。

【0043】

このように、Zn 含有プライマーをステンレス鋼に塗布して得られた Zn 含有プライマー塗布型ステンレス鋼は、強度・溶接部特性・加工性・耐食性に優れ、かつこれらのバランスがよいので、自動車燃料タンクおよび燃料周辺部材への適用が可能である。

【0044】

以下、発明例および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【実施例】

(例 1～51)

表 1 に示す成分組成の 9 種類のステンレス鋼を連続鋳造し、通常の熱間圧延条

件で5.0mm厚の熱延板を製造した。この熱延板を980℃で1時間連続焼鈍した後、酸洗し、板厚2.3mmまで冷延し、900℃の中間焼鈍－酸洗後0.8mmまで冷間圧延し、920℃の仕上げ焼鈍－酸洗を施した冷延焼鈍板を得た。

【0045】

この冷延焼鈍板を、図2に示すL字型試験片1（幅80mm、長辺150mm、短辺50mm）にプレス加工し、試験片2枚の短辺から構成される面（幅80mm、短辺50mm）の上部から20mmを中心としてシーム溶接して溶接部7を有する試験片を調製した。この試験片1の全面に、表2に示すZn含有量のプライマーを表2に示す乾燥膜厚になるようにスプレー塗布し、1時間放置し乾燥して、塗膜を硬化させ、Zn含有プライマー塗布型ステンレス鋼の試験片1を得た。

つぎに、試験片2枚を突き合せた部分に、隙間を形成するために、プラスチッククリップ4を被せた。

【0046】

この試験片1に、耐食性などを測定するための加工、処理を下記の要領で実施した。

隙間部の耐食性は、試験片1の表面3（プライマー塗布あり）に、プラスチックと金属の隙間部を形成するために、プラスチッククリップ4を被せて評価した。

エリクセン試験は、試験片1の底面表面3に、JIS B7729およびJIS B7777に規定されたエリクセン試験機と試験方法に準拠し、直径15mm、高さ8mmのポンチを使用して、ドーム状張出し5を設けて、評価した。

【0047】

また、クロスカット試験は、試験片1の底面表面3に図2に示すように、長さ60mm、幅80mmの矩形の中に描いた長さ115mmの対角線上に、両端から20mm空けて、クロスカットして評価した。

グラベロ試験は、試験片1の底面の表面3（幅60mm、長さ80mm）に、玄武岩（粒子径8～12mm）100gを、常温、圧力7kgf/cm²で、垂直に投石して、底面の表面3に飛び石による傷を付け、グラベロ試験部6を設けて評価した。グラベロの形成はASTM D3170に準じた装置を用いて実施した。

【0048】

つぎに、試験片1の6部分、すなわち、飛び石試験（常温）によるグラベロ6の部位、15mmφの張出し5、プラスチッククリップ4による隙間部および端面2を対象に、SAE J2334に準拠した塩乾湿複合サイクル試験（CCT）により、図3に示す条件のサイクルを120サイクル繰返した後の、錆発生状況を目視観察し、下記のような5段階で耐食性（腐食性）を評価した。結果を表2に示した。

- 1: 赤錆（直径2mmを超える点錆）・・・不合格
- 2: 軽微な赤錆（直径2mm以下の点錆）・・・不合格
- 3: しみ錆（直径2mmを超える点錆）・・・合格
- 4: 軽微なしみ錆（直径2mm以下の点錆）・・・合格
- 5: 錆なし・・・・・・・・・・・・・・・・・・合格

不合格の部位が2個以上ある場合に、総合評価を不合格とした。

【0049】

成形加工性の調査は、JIS 13B号試験片を用いる引張試験を、JIS Z2254に準拠して行い、深絞り性の指標であるr値、張出し性の指標である伸びE1で評価した。

さらに、ポンチ径33mmφ、ブランク径70mmの条件で円筒深絞り加工し、割れの有無を観察した。

また、前記深絞り加工品を1200ppmの蟻酸と450ppmの酢酸を含む劣化ガソリンに20日間浸漬する腐食試験を行い、試験後の表面外観および重量変化から、重量変化が0.05g/m²以下で、外観に赤変のない場合を○、それ以外を×として評価した。

【0050】

得られた試験結果を、表2に併せて示す。その結果、発明例はすべて、特に塩害環境下での外面耐食性に優れるのみならず、合金元素低減により加工性に優れる上に、さらに劣化ガソリン中における耐食性も十分であることがわかる。

【0051】

【発明の効果】

本発明によると、隙間部の耐食性をプライマー中の Z n の犠牲防食により補うことで、高価な C r 、 N i などを多量に含有させたステンレス鋼に代わり、 C r 、 N i 含有量を低めに抑えた安価なフェライト系ステンレス鋼を得た。これは、塩害環境下での外面耐食性とガソリン耐食性に優れ、高強度および良好な加工性と、それらの良好なバランスが要求される自動車などの燃料タンクおよびその周辺部材として使用される。

【0052】

【表1】

表 1

| № | C | Si | Mn | P | S | Al | Cr | Ni | Mo | Cu | Nb | Ti | N | B | 孔食指数 (Cr+ 3.3Mo) | 備考 |
|---|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|------------------------|-----|
| 1 | 0.012 | 0.40 | 0.30 | 0.035 | 0.005 | 0.012 | 18.00 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.470 | 0.001 | 0.011 | - | 18.0 | 発明鋼 |
| 2 | 0.004 | 0.06 | 0.15 | 0.025 | 0.005 | 0.025 | 17.80 | 0.001 | 1.200 | 0.002 | 0.001 | 0.270 | 0.007 | 0.0007 | 21.8 | 発明鋼 |
| 3 | 0.004 | 0.11 | 0.15 | 0.027 | 0.006 | 0.025 | 18.00 | 0.001 | 1.460 | 0.001 | 0.000 | 0.280 | 0.007 | 0.0005 | 22.8 | 発明鋼 |
| 4 | 0.004 | 0.10 | 0.30 | 0.035 | 0.005 | 0.010 | 18.00 | 0.100 | 1.800 | 0.001 | 0.310 | 0.001 | 0.008 | - | 23.9 | 発明鋼 |
| 5 | 0.060 | 0.32 | 0.60 | 0.030 | 0.006 | 0.020 | 16.15 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.120 | 0.200 | 0.060 | - | 16.2 | 発明鋼 |
| 6 | 0.009 | 0.37 | 0.250 | 0.030 | 0.003 | 0.010 | 11.30 | 0.200 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.310 | 0.009 | - | 11.3 | 発明鋼 |
| 7 | 0.012 | 0.20 | 1.500 | 0.030 | 0.006 | 0.011 | 10.95 | 0.300 | 0.001 | 0.330 | 0.001 | 0.001 | 0.007 | - | 11.0 | 比較鋼 |
| 8 | 0.012 | 0.30 | 1.300 | 0.020 | 0.005 | 0.021 | 9.10 | 0.400 | 0.100 | 0.200 | 0.001 | 0.001 | 0.009 | - | 9.4 | 比較鋼 |
| 9 | 0.018 | 0.22 | 1.300 | 0.020 | 0.005 | 0.012 | 5.60 | 0.250 | 0.050 | 0.150 | 0.001 | 0.001 | 0.009 | 0.0005 | 5.8 | 比較鋼 |

【0053】

【表2】

| No | 鋼 | | プライマー膜 | | | | 耐食性等の評価結果 | | | | | | | 備考 | |
|----|-------------|------------------------|--------------------------------------|--------------------|-------------------|------------|---------------|----------------|----------|-------------------|------------|------|----------------------|-----|----------|
| | 表 番 号 | 孔食指数 (Cr+3.3 Mo) | 式1の右辺 {70-2.7× (Cr+3.3Mo) } | Zn含有 量(質 量%) | Zn粒 子径(μm) | 膜厚(μm) | エリ クセ ン | クロ スカ ット | グラ ペロ | 隙間部 (フラス ク) | E I (%) | r 値 | ガン リン 腐食 試験 | | 総合評 価 |
| 1 | 1 | 18.0 | 21.4 | 5 | 2 | 20 | 3 | 2 | 1 | 1 | 35.1 | 2.15 | ○ | 不合格 | 比較例 |
| 2 | 1 | 18.0 | 21.4 | 15 | 2 | 20 | 3 | 3 | 1 | 1 | 35.1 | 2.15 | ○ | 不合格 | 比較例 |
| 3 | 1 | 18.0 | 21.4 | 20 | 2 | 20 | 4 | 5 | 2 | 2 | 35.1 | 2.15 | ○ | 不合格 | 比較例 |
| 4 | 1 | 18.0 | 21.4 | 25 | 2 | 20 | 5 | 5 | 3 | 3 | 35.1 | 2.15 | ○ | 合格 | 発明例 |
| 5 | 1 | 18.0 | 21.4 | 30 | 2 | 20 | 5 | 5 | 3 | 3 | 35.1 | 2.15 | ○ | 合格 | 発明例 |
| 6 | 2 | 21.8 | 11.14 | 5 | 2 | 25 | 3 | 2 | 2 | 2 | 34.5 | 2.33 | ○ | 不合格 | 比較例 |
| 7 | 2 | 21.8 | 11.14 | 10 | 2 | 25 | 4 | 5 | 2 | 3 | 34.5 | 2.33 | ○ | 不合格 | 比較例 |
| 8 | 2 | 21.8 | 11.14 | 15 | 2 | 25 | 5 | 5 | 3 | 3 | 34.5 | 2.33 | ○ | 合格 | 発明例 |
| 9 | 2 | 21.8 | 11.14 | 20 | 2 | 25 | 5 | 5 | 4 | 4 | 34.5 | 2.33 | ○ | 合格 | 発明例 |
| 10 | 2 | 21.8 | 11.14 | 25 | 2 | 25 | 5 | 5 | 5 | 5 | 34.5 | 2.33 | ○ | 合格 | 発明例 |
| 11 | 2 | 21.8 | 11.14 | 50 | 2 | 25 | 5 | 5 | 5 | 5 | 34.5 | 2.33 | ○ | 合格 | 発明例 |
| 12 | 2 | 21.8 | 11.14 | 60 | 2 | 25 | 5 | 5 | 5 | 5 | 34.5 | 2.33 | ○ | 合格 | 発明例 |
| 13 | 2 | 21.8 | 11.14 | 70 | 2 | 25 | 5 | 5 | 5 | 5 | 34.5 | 2.33 | ○ | 合格 | 発明例 |
| 14 | 2 | 21.8 | 11.14 | 80 | 2 | 25 | 4 | 3 | 2 | 3 | 34.5 | 2.33 | ○ | 合格 | 発明例 |
| 15 | 3 | 22.8 | 8.44 | 0 | 2 | 20 | 4 | 4 | 2 | 2 | 34.0 | 2.25 | ○ | 不合格 | 比較例 |
| 16 | 3 | 22.8 | 8.44 | 5 | 2 | 20 | 5 | 4 | 2 | 2 | 34.0 | 2.25 | ○ | 不合格 | 比較例 |
| 17 | 3 | 22.8 | 8.44 | 10 | 2 | 20 | 5 | 5 | 4 | 4 | 34.0 | 2.25 | ○ | 合格 | 発明例 |

【0054】

【表3】

表 2 (その2)

| No | 鋼 | | プライマー膜 | | | | 耐食性等の評価結果 | | | | | | | 備考 | |
|----|-------------|------------------------|--------------------------------------|--------------------|-------------------|------------|---------------|----------------|----------|--------------------|-----------|------|----------------------|-----|----------|
| | 表 番 号 | 孔食指数 (Cr+3.3 Mo) | 式1の右辺 {70-2.7× (Cr+3.3Mo) } | Zn含有 量(質 量%) | Zn粒子 径(μ m) | 膜厚(μ m) | エリ クセ ン | クロ スカ ット | グラ ペロ | 隙間部 (フラジ ック) | EI (%) | r 値 | ガン リン 腐食 試験 | | 総合評 価 |
| 18 | 4 | 23.9 | 5.47 | 0 | 2 | 0 | 4 | 5 | 2 | 2 | 32.1 | 1.86 | ○ | 不合格 | 比較例 |
| 19 | 4 | 23.9 | 5.47 | 5 | 2 | 20 | 5 | 5 | 3 | 2 | 32.1 | 1.86 | ○ | 不合格 | 比較例 |
| 20 | 4 | 23.9 | 5.47 | 10 | 2 | 20 | 5 | 5 | 4 | 4 | 32.1 | 1.86 | ○ | 合格 | 発明例 |
| 21 | 5 | 16.2 | 26.26 | 0 | 2 | 0 | 3 | 2 | 1 | 1 | 30.3 | 1.29 | ○ | 不合格 | 比較例 |
| 22 | 5 | 16.2 | 26.26 | 10 | 2 | 20 | 4 | 2 | 2 | 2 | 30.3 | 1.29 | ○ | 不合格 | 比較例 |
| 23 | 5 | 16.2 | 26.26 | 20 | 2 | 20 | 5 | 3 | 2 | 2 | 30.3 | 1.29 | ○ | 不合格 | 比較例 |
| 24 | 5 | 16.2 | 26.26 | 30 | 2 | 20 | 5 | 5 | 3 | 3 | 30.3 | 1.29 | ○ | 合格 | 発明例 |
| 25 | 6 | 11.3 | 39.49 | 0 | 2 | 0 | 2 | 1 | 1 | 1 | 35.7 | 1.83 | ○ | 不合格 | 比較例 |
| 26 | 6 | 11.3 | 39.49 | 20 | 2 | 20 | 2 | 2 | 2 | 1 | 35.7 | 1.83 | ○ | 不合格 | 比較例 |
| 27 | 6 | 11.3 | 39.49 | 40 | 2 | 20 | 4 | 4 | 3 | 3 | 35.7 | 1.83 | ○ | 合格 | 発明例 |
| 28 | 6 | 11.3 | 39.49 | 60 | 2 | 20 | 5 | 5 | 5 | 5 | 35.7 | 1.83 | ○ | 合格 | 発明例 |
| 29 | 6 | 11.3 | 39.49 | 80 | 2 | 20 | 3 | 4 | 2 | 5 | 35.7 | 1.83 | ○ | 不合格 | 比較例 |
| 30 | 8 | 9.4 | 44.62 | 0 | 2 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 36.1 | 1.50 | × | 不合格 | 比較例 |
| 31 | 8 | 9.4 | 44.62 | 20 | 2 | 20 | 2 | 1 | 1 | 1 | 36.1 | 1.50 | × | 不合格 | 比較例 |
| 32 | 8 | 9.4 | 44.62 | 40 | 2 | 20 | 4 | 3 | 2 | 2 | 36.1 | 1.50 | × | 不合格 | 比較例 |
| 33 | 8 | 9.4 | 44.62 | 60 | 2 | 20 | 5 | 4 | 3 | 3 | 36.1 | 1.50 | × | 不合格 | 比較例 |

【0055】

【表4】

表 2 (その3)

| No | 鋼 | | プライマー膜 | | | | | 耐食性等の評価結果 | | | | | | | 備考 |
|----|------------------|------------------------|--------------------------------------|--------------------|-------------------|------------|---------------|----------------|----------|---------------------|-----------|------|----------------------|----------|-----|
| | 表 1 番 号 | 孔食指数 (Cr+3.3 Mo) | 式1の右辺 {70-2.7× (Cr+3.3Mo) } | Zn含有 量(質 量%) | Zn粒子 径(μ m) | 膜厚(μ m) | エリ クセ ン | クロ スカ ット | グラ ベロ | 隙間部 (フラッシュ ク) | EI (%) | r 値 | ガン リン 腐食 試験 | 総合評 価 | |
| 34 | 9 | 5.8 | 54.34 | 0 | 2.5 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 38.5 | 1.61 | × | 不合格 | 比較例 |
| 35 | 9 | 5.8 | 54.34 | 20 | 2.5 | 20 | 1 | 1 | 1 | 1 | 38.5 | 1.61 | × | 不合格 | 比較例 |
| 36 | 9 | 5.8 | 54.34 | 40 | 2.5 | 20 | 4 | 4 | 1 | 2 | 38.5 | 1.61 | × | 不合格 | 比較例 |
| 37 | 9 | 5.8 | 54.34 | 60 | 2.5 | 20 | 5 | 5 | 2 | 4 | 38.5 | 1.61 | × | 不合格 | 比較例 |
| 38 | 9 | 5.8 | 54.34 | 80 | 2.5 | 20 | 3 | 2 | 1 | 4 | 38.5 | 1.61 | × | 不合格 | 比較例 |
| 39 | 7 | 11.0 | 40.3 | 50 | 0.8 | 20 | 3 | 2 | 2 | 4 | 31.3 | 1.55 | × | 不合格 | 比較例 |
| 40 | 7 | 11.0 | 40.3 | 50 | 1.2 | 20 | 3 | 2 | 2 | 4 | 31.3 | 1.55 | × | 不合格 | 比較例 |
| 41 | 7 | 11.0 | 40.3 | 50 | 2 | 20 | 3 | 2 | 2 | 4 | 31.3 | 1.55 | × | 不合格 | 比較例 |
| 42 | 7 | 11.0 | 40.3 | 50 | 2.7 | 20 | 3 | 2 | 2 | 4 | 31.3 | 1.55 | × | 不合格 | 比較例 |
| 43 | 7 | 11.0 | 40.3 | 50 | 3.2 | 20 | 3 | 2 | 2 | 4 | 31.3 | 1.55 | × | 不合格 | 比較例 |
| 44 | 7 | 11.0 | 40.3 | 50 | 5 | 20 | 3 | 2 | 1 | 4 | 31.3 | 1.55 | × | 不合格 | 比較例 |
| 45 | 6 | 11.3 | 39.49 | 50 | 5 | 2 | 3 | 3 | 3 | 4 | 35.7 | 1.83 | ○ | 合格 | 発明例 |
| 46 | 6 | 11.3 | 39.49 | 50 | 5 | 4 | 4 | 4 | 3 | 4 | 35.7 | 1.83 | ○ | 合格 | 発明例 |
| 47 | 6 | 11.3 | 39.49 | 50 | 5 | 6 | 4 | 5 | 4 | 5 | 35.7 | 1.83 | ○ | 合格 | 発明例 |
| 48 | 6 | 11.3 | 39.49 | 50 | 5 | 10 | 5 | 5 | 4 | 5 | 35.7 | 1.83 | ○ | 合格 | 発明例 |
| 49 | 6 | 11.3 | 39.49 | 50 | 5 | 40 | 5 | 5 | 5 | 5 | 35.7 | 1.83 | ○ | 合格 | 発明例 |
| 50 | 6 | 11.3 | 39.49 | 50 | 5 | 55 | 3 | 5 | 4 | 5 | 35.7 | 1.83 | ○ | 合格 | 発明例 |
| 51 | 6 | 11.3 | 39.49 | 50 | 5 | 100 | 3 | 5 | 2 | 5 | 35.7 | 1.83 | ○ | 合格 | 発明例 |

【図面の簡単な説明】

【図 1】 耐食性の合否判定に及ぼす鋼板の孔食指数（C r + 3 . 3 M o）とプライマー塗膜中の Z n 含有量との関係を示すグラフ。

【図 2】 試験片の表面に耐食性等の評価のために施した前処理状況を示す説明図（b）と側面図（a）。

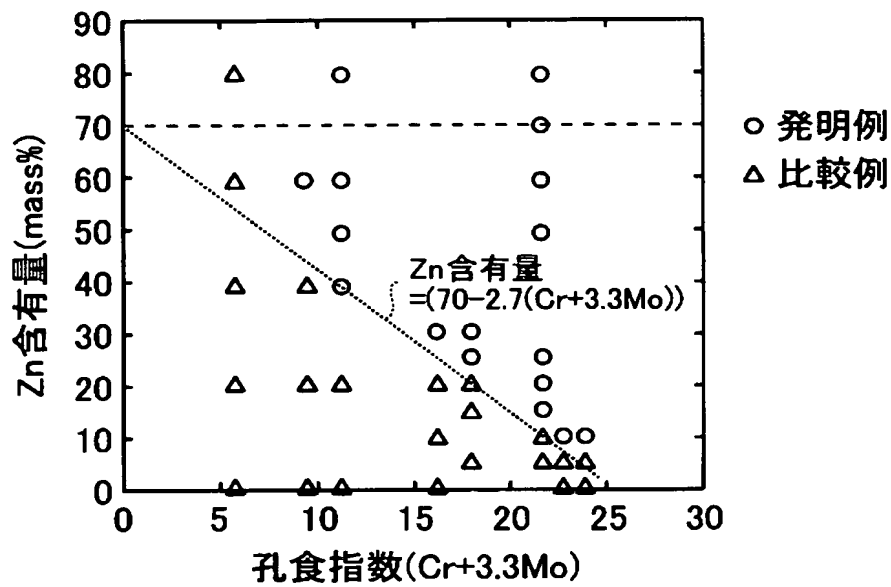
【図 3】 試験片の塩乾湿複合サイクル試験のフローと条件を示す図。

【符号の説明】

- 1： L字型試験片
- 2： 隙間部
- 3： プラスチッククリップ
- 4： エリクセンによるドーム状張出し
- 5： クロスカット
- 6： グラベロ試験部
- 7： シーム溶接部

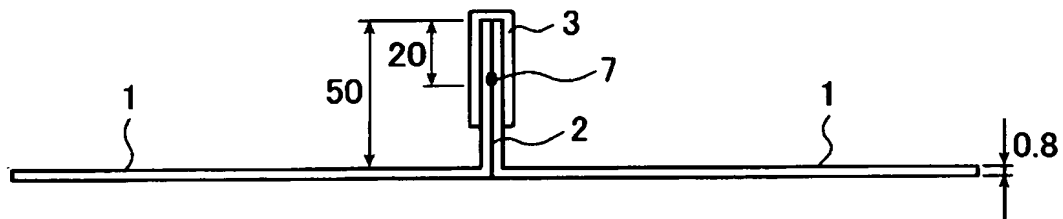
【書類名】 図面

【図 1】

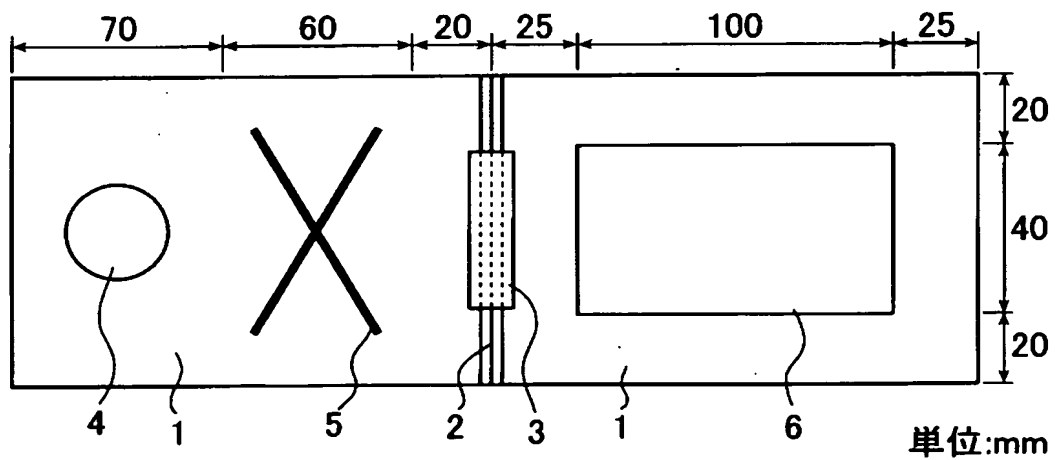


【図 2】

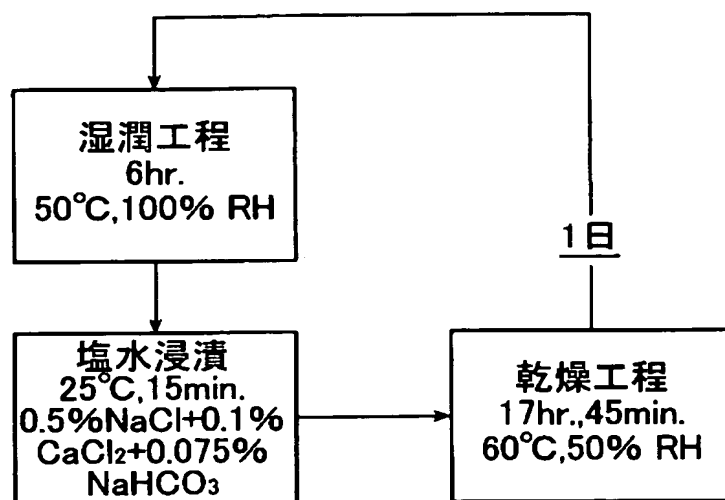
(a)



(b)



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 フェライト系ステンレス鋼を自動車の燃料タンクや燃料パイプなどに加工、溶接して用いる際に、従来技術が抱えていた塩害環境下での外面耐食性に関する問題を一挙に解決した、低C_r、すなわち安価なフェライト系ステンレス鋼の提供。

【解決手段】 下記特定組成の合金元素を含有するフェライト系ステンレス鋼に、Zn含有プライマーを塗布してなるZn含有プライマー塗布型フェライト系ステンレス鋼。

質量%でC：0.1%以下、Si：1.0%以下、Mn：1.5%以下、P：0.06%以下、S：0.03%以下、Al：1.0%以下、Cr：11～20%およびN：0.04%以下を含み、かつ、Nb：0.01～0.8%および／またはTi：0.01～1.0%を含有し、残部はFeおよび不可避免的不純物からなる鋼。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 2 - 2 6 1 7 7 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 2 5 8]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 3 日
[変更理由] 新規登録
住 所 兵庫県神戸市中央区北本町通 1 丁目 1 番 2 8 号
氏 名 川崎製鉄株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 4 月 1 日
[変更理由] 名称変更
住所変更
住 所 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号
氏 名 J F E スチール株式会社